

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : <p style="text-align: center;">C07C 45/65, 49/597, 49/603</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/55108 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01640 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 11 169.3 12. März 1999 (12.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstr. 98, D-69121 Heidelberg (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF PRODUCING CYCLIC, α , β -UNSATURATED KETONES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CYCLISCHER α , β -UNGESÄTTIGTER KETONE		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad (\text{CH}_2)_n \end{array} \quad (I)$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad (\text{CH}_2)_n \end{array} \quad (II)$ </div> </div>		
(57) Abstract <p>The invention relates to a method of producing cyclic, α, β-unsaturated ketones of formula (II) by dehydrating cyclic ketones of formula (I), in which n is a number from 1 to 10 and which can be optionally substituted, at an elevated temperature in the presence of catalysts in the gas phase. Said method is characterized in that the reaction is carried out in the absence of oxygen or in the presence of less than 0.5 mol oxygen/mol of compound (I) at temperatures of 250 to 600 °C and with catalysts with a BET surface greater than 0.5 m²/g.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von cyclischen, α, β-ungesättigten Ketonen der Formel (II) durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen der Formel (I), in denen n eine der Zahlen 1 bis 10 bedeutet und die gegebenenfalls substituiert sein können, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Anwesenheit von weniger als 0,5 mol Sauerstoff/mol der Verbindung (I) bei Temperaturen von 250 bis 600 °C und mit Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche größer 0,5 m²/g durchführt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung cyclischer α,β -ungesättigter Ketone

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten Ketonen durch Dehydrierung cyclischer Ketone bei erhöhter Temperatur in Abwesenheit von Sauerstoff oder weniger als 0,5 mol Sauerstoff pro mol Ausgangs-
10 keton in Gegenwart von Katalysatoren die eine BET-Oberfläche von mindestens 0,5 m²/g aufweisen.

Die Herstellung von cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen aus den entsprechenden gesättigten Ketonen in der Gasphase ist z.B. für
15 den Fall Cyclopentenon von F. Delles, J. Am. Chem. Soc. 91, 27 (1969) durch unkatalysierte Gasphasen-Pyrolyse bei 532 bis 581°C im Vakuum beschrieben. Allerdings sind die erzielbaren Cyclopentenon-Ausbeuten bzw. Selektivitäten sehr gering, da Zersetzungen vorherrschen.

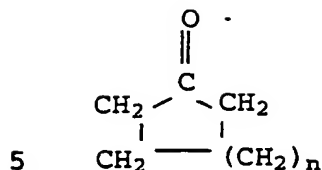
20

Aus US 3 364 264 ist ferner die Umsetzung von Ketonen zu Enonen in der Gasphase an Oxidationskatalysatoren in Gegenwart von mindestens einem Mol Sauerstoff pro Mol Keton bekannt. Aus den Beispielen geht nicht hervor, welche Ausbeuten bzw. Selektivitäten erreicht werden, da Angaben über Gesamtumsatz oder Nebenprodukte fehlen. Unabhängig von den tatsächlich gegebenenfalls zu erzielenden Ausbeuten hat dieses Verfahren den grundsätzlichen Nachteil bei der Übertragung in den technischen Maßstab, daß besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind, da man bei der
25 Dosierung der großen Sauerstoffmengen in der Nähe oder innerhalb der Explosionsgrenzen arbeitet.

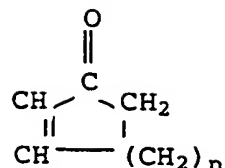
Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dem man cyclische α,β -ungesättigter Ketone in technisch einfacher
35 Weise in der Gasphase in hohen Ausbeuten kontinuierlich herstellen kann, ohne daß die Gefahr einer unkontrollierten Zersetzung besteht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren
40 zur Herstellung, insbesondere der kontinuierlichen Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten Ketonen der Formel II durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen der Formel I

45



(I)



(II),

- in denen n eine der Zahlen 1 bis 10 bedeutet und die gegebenenfalls substituiert sein können, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren in der Gasphase, wobei man die Umsetzung
- 10 in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Abwesenheit von weniger als 0,5 mol Sauerstoff/mol der Verbindung I bei Temperaturen von 250 bis 600°C und mit Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche größer 0,5 m²/g durchführt.
- 15 Die cyclischen Enone bzw. Ketone der Formel II und I können an den Ring-C-Atomen noch Substituenten tragen. Solche Substituenten sind z.B. Alkyl- oder Arylreste. Bevorzugte Ausgangs-Ketone sind Cyclohexanon und insbesondere Cyclopentanon.
- 20 Die Umsetzung wird bevorzugt in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt, jedoch kann die Umsetzung auch mit gewissen Mengen Sauerstoff, z.B. mit bis zu 0,2 mol Sauerstoff pro mol Keton durchgeführt werden.
- 25 Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen im allgemeinen zwischen 250 und 600°C, bevorzugt bei 300 bis 575°C und insbesondere bei 350 bis 550°C. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 6 bar und insbesondere 0,9 bis 3 bar.
- 30 Die Umsetzung der cyclischen Ketone kann mit oder ohne Trägergas erfolgen. Sofern mit Trägergas gearbeitet wird, werden inerte Gase wie z.B. Methan, Stickstoff oder Argon verwendet.
- 35 Soll Sauerstoff zudosiert werde, so wird dies entweder durch Dosierung von Luft oder von Mischungen von Luft mit Inertgas oder mit reinem Sauerstoff bzw. Mischungen von Sauerstoff mit Inertgasen vorgenommen. Dabei sollte das Mol-Verhältnis Sauerstoff zu Keton in der Regel 0,1 nicht übersteigen. Bevorzugt liegt das
- 40 Molverhältnis unter 0,01, besonders bevorzugt wird in Abwesenheit von Sauerstoff gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden. Die Wassermenge ist im allgemeinen un-

45 kritisch, liegt aber bevorzugt zwischen 0,01 bis 1 kg, besonders bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 kg Wasser pro kg cyclischem

Keton. Der Zusatz Wasser bewirkt im allgemeinen eine Verlängerung der Katalysatorstandzeit.

Als Katalysatoren eignen sich prinzipiell alle Feststoffe, die sich unter den Reaktionsbedingungen nicht verändern, mit einer BET-Oberfläche über 0,5 m²/g. Bevorzugte Katalysatoren haben Oberflächen über 1 m²/g. Nach oben sind der BET-Oberfläche prinzipiell keine Grenzen gesetzt, doch wird aus praktischen Erwägungen die BET-Oberfläche in der Regel 2000 m²/g nicht überschreiten. Demgemäß beträgt die BET-Oberfläche der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren im allgemeinen 0,5 bis 2000, bevorzugt 1 bis 500 und insbesondere 2 bis 200 m²/g.

Als Katalysatormassen kommen insbesondere oxidische Materialien in Betracht. Dies sind vor allem Katalysatoren, die Oxide der Elemente der Gruppen 2 bis 14 des Periodensystems der Elemente enthalten oder aus diesen bestehen.

Beispiele hierfür sind Magnesiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Chrom-III-oxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid.

Die Oxide können einheitlich oder gemischt sein. Verschiedene Oxide können durch gemeinsame Fällung homogene Mischoxide bilden oder in mechanischer Mischung vorliegen.

Weiterhin sind als katalytisch wirkende Grundmaterialien mit großer Oberfläche Aktivkohle oder Siliciumnitrid zu nennen.

Die vorgenannten katalytischen Materialien mit großer Oberfläche können noch, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, Verbindungen aus Elementen der 1., 15. und 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Diese Elemente sind z.B. Na, K, P oder S, in der Regel in Form der Oxide.

Schließlich können, vor allem auf die genannten oxidischen Grundmaterialien noch metallische Komponenten, bevorzugt ebenfalls in Form der Oxide, der 7. bis 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente aufgebracht sein. Beispielsweise sind dafür Rhenium, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer und Silber zu nennen.

Im einzelnen kommen dabei z.B. folgende Katalysatoren in Betracht: CuO, AgO, PdO, NiO, Mn₂O₃ oder Re₂O₇ auf ZnO, CaO, BaO, SiO₂ oder Al₂O₃.

Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Tränken und Calcinieren oder durch Fällern von Hydroxiden oder Carbonaten und Calcinieren, wie dies z.B. in Charles N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2. Aufl., New York Mc Graw-Hill, beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann über fest angeordneten oder bewegten Katalysatoren durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Reaktortypen sind Festbett-Reaktoren, Wirbelbett-Reaktoren und Riser-Reaktoren.

Sofern die Katalysatoraktivität, z.B. durch organische Ablagerung, nachläßt, kann im allgemeinen der Katalysator auf anorganischer Basis durch Abbrennen der Ablagerungen vollständig regeneriert werden, z.B. bei 400 bis 500°C mit Luft.

Die Umsetzung kann in geradem Durchgang erfolgen, wobei das entstehende Produktgemisch anschließend aufgearbeitet wird und gegebenenfalls nicht umgesetzter Edukt wieder zurückgeführt wird, oder das Reaktionsprodukt kann vor Aufarbeitung nochmals in den Reaktor zurückgeführt werden, um den Umsatz zu erhöhen.

Cyclische Enone wie z.B. Cyclopentenon oder Cyclohexenon sind gesuchte Zwischenverbindungen zur Herstellung von Pharmawirkstoffen oder Pflanzenschutzmitteln.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, aber nicht eingeschränkt. Die %-Angaben in den Beispielen wurden durch gaschromatographische Analyse ermittelt.

Beispiel 1

In ein Quarzrohr mit außenliegender Elektroheizung wurden ca. 100 ml ZnO (BET-Oberfläche 15 m²/g; 3 x 5 mm Stränge) und über den Katalysatorsträngen ca. 100 ml Glasringe als Verdampfungszone gefüllt. Der Reaktor wurde mittels Elektroheizung auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und es wurde ein Gasstrom von 20 NL/Stunde Stickstoff eingestellt. Danach wurden ca. 20 ml/Stunde Cyclopentanon in Rieselfahrweise eingetragen. Der gasförmige Reaktorausstrag wurde mittels einer Wasserkühlung kondensiert, das aufgefangene Produkt anschließend gaschromatographisch analysiert. In Tab. 1 sind die Reaktionstemperaturen sowie die dabei erhaltenen Reaktorausstragszusammensetzungen (Gew.-%) wiedergegeben.

Beispiele 2-7

Man verfuhr wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen weiteren Katalysatoren, und erhielt die dort wiedergegebenen Ergebnisse. In Beispiel 5 wurden zusätzlich zu 20 NL/h Stickstoff noch 4 NL/h Luft zudosiert. Die in Beispiel 5 verwendeten Cu-Ringe wurden vor der Reaktion bei 500°C mit Sauerstoff behandelt. In Beispiel 7 wurde Cyclopentanon eingesetzt, das 5 % Wasser enthielt.

10

Tabelle 1

Bei- spiel	Katalysator	Temperatur	Cyclopentanon	Cyclopentenon
15				
1	ZnO BET-Oberfläche 15 m ² /g	400 450 500	42 77 67	7,1 16 29
20				
2	CuO (20%) / ZnO (80%) BET-Oberfläche 15 m ² /g	350 400 450 500	66 61 66 57	6,2 25,3 26,9 32,5
25				
3	CuO (17,5%) / SiO ₂ BET-Oberfläche 29 m ² /g	350 400 450 500	70 68 66 63	4,8 10,4 21 26
25				
4	CaO (44%) / ZnO (56%) BET-Oberfläche 15 m ² /g	400 450 500	76 68 56	11 28 39
30				
5	Cu-Ringe BET-Oberfläche 1 m ² /g	450 500	96,7 92,2	2,7 6,6
35				
6	CuO (10%) / Aktivkohle BET-Oberfläche 1000 m ² /g	400 450 500	90,4 83,4 72,8	3,5 7,6 18,9
35				
7	ZnO BET-Oberfläche 15 m ² /g	450	89	10,5
40				
8	Pd (9,5%) / Pt (0,5%) / ZrO ₂ BET-Oberfläche 70 m ² /g	400	79	8,5
45				
9	Fe ₂ O ₃ (77%) / K ₂ O (12,5%) / WO ₃ (3,8%) / Ce ₂ O ₃ (4,7%) / CaO (2%) BET-Oberfläche 3,5 m ² /g	400	93,7	3,1

Beispiel 10

Analog Beispiel 1 wurde an 100 ml ZnO Cyclopentanon bei 500°C umgesetzt. Nach ca. 48 h Laufzeit und einer Zulaufmenge von ca. 1 Liter wurden im Austrag 85,1 Gew.-% Cyclopentanon und 14,5 Gew.-% Cyclopentenon gefunden. Die gesammelten Austräge wurden bei 1013 mbar an einer 40 cm Füllkörperkolonne aufdestilliert. Es wurde Cyclopentenon mit einer Reinheit von ca. 99,6 % erhalten.

10

Beispiel 11

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde Cyclopentanon an ZnO bei 400°C umgesetzt. Nach einer Einfahrphase von 0,5 h wurde Reaktionsprodukt über ca. 20 h gesammelt. Es hatte folgende Zusammensetzung: Cyclopentanon 95,1 Gew.-%, Cyclopentenon 4,2 Gew.-%. Anschließend wurde dieses Produktgemisch nochmals eingesetzt. Im Reaktionsaustrag fanden sich 92,5 % Gew.-% Cyclopentanon und 6,6 Gew.-% Cyclopentenon.

20

Beispiel 12

Entsprechend den Angaben des Beispiels 2 (CuO/ZnO; BET-Oberfläche 15 m²/g) wurde Cycloheptanon bei 400°C umgesetzt. Im Austrag wurden 95 Gew.-% nicht umgesetztes Edukt, 1 Gew.-% Cycloheptenon und 1,3 Gew.-% Kresol sowie weitere mengenmäßig unbedeutende Produkte gefunden.

30

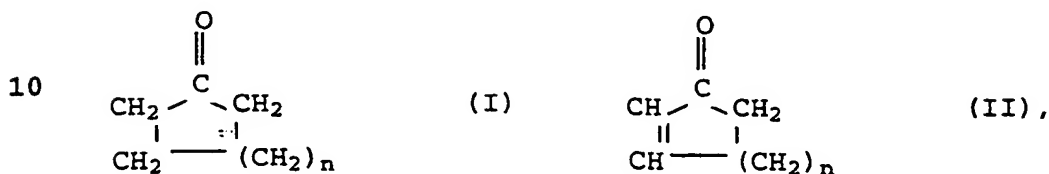
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cyclischen, α,β -ungesättigten
 5 Ketonen der Formel II durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen der Formel I



15 in denen n eine der Zahlen 1 bis 10 bedeutet und die gegebenenfalls substituiert sein können, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Anwesenheit von weniger als 0,5 mol Sauerstoff/mol der Verbindung I bei Temperaturen von 250 bis 600°C und mit
 20 Katalysatoren mit einer BET-Oberfläche größer 0,5 m²/g durchführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Gegenwart
 25 von weniger als 0,2 mol Sauerstoff/mol der Verbindung der Formel I durchführt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff oder in Gegenwart
 30 von weniger als 0,1 mol Sauerstoff/mol der Verbindung der Formel I durchführt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Drücken zwischen 0,1 und 10 bar durchführt.
 35

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart oxidischer Katalysatoren durch-
 40 führt.

45

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchführt, die Oxide der 2. bis 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten oder aus diesen bestehen.

5

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchführt, die zusätzlich Elemente der 7. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder deren Oxide aufgebracht enthalten.

10

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Ausgangsketon der Formel I Cyclopentanon verwendet.

- 15 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Ausgangsketon der Formel I Cyclohexanon verwendet.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C45/65 C07C49/597 C07C49/603

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 364 264 A (HARDMAN HARLEY F ET AL) 16 January 1968 (1968-01-16) cited in the application the whole document -----	1, 9, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2000

Date of mailing of the international search report

27/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/01640

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3364264 A	16-01-1968	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01640

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/65 C07C49/597 C07C49/603

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 364 264 A (HARDMAN HARLEY F ET AL) 16. Januar 1968 (1968-01-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,9,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01640

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3364264 A	16-01-1968	KEINE	